

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Linda Hemidi

STANOVENÍ CÍNU ATOMOVOU ABSORPČNÍ
SPEKTROMETRIÍ S GENEROVÁNÍM HYDRIDŮ (HG-AAS)
A ATOMIZACÍ V PLAZMOVÉM ATOMIZÁTORU
S DIELEKTRICKOU BARIÉROU (DBD)

Determination of tin by hydride generation atomic absorption
spectrometry (HG-AAS) with atomization in a dielectric barrier
discharge plasma atomizer (DBD)

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jan Kratzer, Ph.D.

Praha 2017

Tato bakalářská práce vznikla na Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., na jeho detašovaném pracovišti Oddělení stopové prvkové analýzy v Praze. Tato práce byla finančně podporována výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i. (projekt RVO:68081715) a Grantovou agenturou ČR (projekt č. 17-04329S). Konzultantem této práce byl RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 10. května 2017.

Poděkování

Ráda bych na úvod poděkovala všem, kteří mi pomáhali s vypracováním této bakalářské práce.

Zejména svému školiteli RNDr. Janu Kratzerovi, Ph.D za odborné vedení, vstřícnost, trpělivost, cenné rady a připomínky. Dále bych chtěla poděkovat RNDr. Jakubu Hraníčkovi, Ph.D. za pomoc a rady k dané oblasti a RNDr. Milanu Svobodovi, Ph.D. za pomoc při měřeních technikou ETAAS.

Také bych ráda poděkovala své rodině a blízkým za podporu během celého studia.

Seznam zkratk a symbolů

AAS – atomová absorpční spektrometrie

AES – atomová emisní spektrometrie

AFS – atomová fluorescenční spektrometrie

DBD – dielectric barrier discharge – plazmový výboj s dielektrickou bariérou

DMDCS – dimethyldichlorsilan

EcHG – elektrochemické generování hydridů

ETAAS – atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací

FAAS – atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací

HG-AAS – atomová absorpční spektrometrie s generováním hydridů

HG – generování hydridů

ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

LOD – mez detekce

LOQ – mez stanovitelnosti

MMQTA – multiple microflame quartz tube atomizer – křemenný multiatomizátor

MS – hmotnostní spektrometrie

P-HG – fotochemické generování hydridů

PTFE – polytetrafluorethylen

PVC – polyvinylchlorid

QTA – externě vyhřívaný křemenný atomizátor

VCG – generování těkavých sloučenin

Obsah

Seznam zkratk a symbolů	- 4 -
1. Úvod.....	- 7 -
1.1 Cíle práce	- 7 -
2. Teoretická část.....	- 8 -
2.1 Cín.....	- 8 -
2.2 Atomová spektrometrie.....	- 9 -
2.3 Atomová absorpční spektrometrie	- 9 -
2.4 Generování těkavých sloučenin	- 10 -
2.5 Atomizátory	- 13 -
2.6 Křemenné atomizátory.....	- 13 -
2.7 DBD atomizátory.....	- 14 -
3. Experimentální část.....	- 16 -
3.1 Chemikálie	- 16 -
3.2 Přístroje.....	- 17 -
3.3 Postup práce.....	- 18 -
4. Výsledková část.....	- 20 -
4.1 Měření v MMQTA.....	- 20 -
4.1.1 Optimalizace průtoku argonu	- 20 -
4.1.2 Optimalizace průtoku vzduchu a kyslíku	- 21 -
4.1.3 Vliv atomizační teploty	- 23 -
4.1.4 Vliv filtru	- 23 -
4.2 Měření provedená v DBD.....	- 24 -
4.2.1 Vliv plazmových plynů	- 24 -
4.2.2 Vliv filtru.....	- 25 -
4.2.3 Vliv modifikace vnitřního povrchu DBD	- 26 -
4.2.4 Dusík jako plazmový plyn.....	- 26 -
4.2.5 Optimalizace průtoku dusíku.....	- 27 -
4.2.6 Optimalizace výkonu.....	- 28 -
4.2.7 Argon jako plazmový plyn	- 28 -
4.2.8 Optimalizace průtoku argonu	- 29 -
4.2.9 Optimalizace výkonu.....	- 30 -
4.3 Analytické charakteristiky	- 30 -

4.3.1	Kalibrační závislost v MMQTA	- 31 -
4.3.2	Kalibrační závislosti v DBD	- 32 -
4.3.3	Srovnání citlivosti a detekčních limitů	- 32 -
4.3.4	Srovnání hydridotvorných prvků jako analytů	- 34 -
4.4	Mechanistické studie	- 36 -
4.4.1	Stanovení cínu technikou ETAAS	- 36 -
4.4.2	Vyhodnocení koncentrací cínu ve výluzích	- 37 -
5.	Závěr	- 40 -
6.	Použitá literatura	- 42 -

1. Úvod

1.1 Cíle práce

- nalézt optimální podmínky atomizace hydridu cínu pro jeho stanovení pomocí atomové absorpční spektrometrie s generováním hydridů (HG-AAS) s použitím plazmového atomizátoru s dielektrickou bariérou (DBD).
- porovnání DBD plazmového atomizátoru s běžně používaným externě vyhřívaným křemenným atomizátorem (QTA), resp. jeho modifikací ve formě tzv. multiatomizátoru (MMQTA).
- srovnání základních analytických charakteristik obou atomizátorů.
- porozumět dějům probíhajícím během atomizace hydridu cínu v MMQTA a DBD atomizátorech.

2. Teoretická část

2.1 Cín

Cín lze získat redukcí uhlíkem nebo oxidem uhelnatým za vysoké teploty [1] z jeho hlavní rudy cínovce (kasiteritu), který se vyskytuje běžně v přírodě. Následně se provádí čištění rozpuštěním cínu v kyselině sírové či chlorovodíkové a pomocí elektrolýzy se vyloučí již čistý kov [2]. Cín za normálních teplot reaguje s chlorem a bromem, s fluorem a jodem reaguje až po zahřátí, v obou případech vznikají cíničité halogenidy (SnX_4) [3]. Sloučeninou cínu s vodíkem je hydrid cínu (stannan) vznikající například při reakci chloridu cíničitého s tetrahydridohlinatanem lithným v přítomnosti roztoku etheru při teplotě $-30\text{ }^\circ\text{C}$ [1].

Anorganické formy cínu (Sn^{2+} a Sn^{4+}) jsou netoxické, avšak řada organokovových sloučenin cínu je toxická. Nejvíce toxické sloučeniny jsou tri- a di- substituované organokovové deriváty cínu, tetrasubstituované sloučeniny se stávají toxickými až po ztrátě jedné alkylové skupiny, tudíž když se z nich stanou trisubstituované deriváty.

Sloučeniny cínu vykazují specifickou cytotoxicitou, a proto mají omezené použití jako potenciální léky proti rakovině. U organocíničitých sloučenin byly prokázány neurotoxické účinky, mimo ně byla popsána jejich imunotoxicita a hepatotoxicita.

Organické sloučeniny cínu se vyskytují téměř v každém prostředí, jelikož je jimi kontaminována mořská voda i vzduch. Příčinou této kontaminace je časté používání organocíničitých sloučenin jako součástí nátěrových materiálů povrchů lodí, jelikož slouží k ochraně proti růstu nežádoucích vodních organismů a hub. Organokovové sloučeniny cínu patří mezi významné polutanty vodních ekosystémů se značnou toxicitou pro vodní organismy, mimo jiné se podílí na kontaminaci podzemních vod [4].

Cín se využívá zejména pro výrobu slitin jako například bronz. Dále se využívá na výrobu staniolu a úpravu vnitřních povrchů potravinových konzerv [5], což může znamenat riziko kvůli akumulaci sloučenin cínu v takto uskladněných potravinách. Nachází uplatnění i jako katalyzátor organických syntéz, teplotní stabilizátor PVC či jako biocidní přípravek [3].

2.2 Atomová spektrometrie

Jedná se o skupinu analytických metod, které poskytují kvantitativní informaci o zastoupení prvků ve vzorku na stopových koncentračních úrovních na základě interakce vzorku s elektromagnetickým zářením. Naopak není možné těmito metodami určit strukturu sloučeniny, jelikož dochází k celkové destrukci vzorku, tudíž i molekulárních struktur, v nichž je analyt vázán. V metodách atomové spektrometrie dochází k interakci valenčních nebo sub-valenčních elektronů atomu s elektromagnetickým zářením. Podle typu interakce záření s valenčními elektrony volných atomů stanovovaných prvků lze metody atomové spektrometrie rozdělit na tři skupiny, mezi které patří atomová absorpční spektrometrie (AAS), atomová fluorescenční spektrometrie (AFS) a atomová emisní spektrometrie (AES). V případě interakce se sub-valenčními elektrony se jedná o metody rentgenové spektrometrie. Mezi metody atomové spektrometrie se dále řadí i atomová hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Všechny tyto metody mají své specifické mechanismy, avšak v této práci bude zmíněn princip pouze metody AAS, která byla prakticky využita [6].

2.3 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je jednou z nejběžněji používaných spektrometrických technik ve stopové a ultrastopové analýze. Atomizace je proces převedení analytu na volné atomy, které jsou v základním energetickém stavu. V atomizátoru dochází tedy k selektivní absorpci elektromagnetického záření z vhodného zdroje záření volnými atomy stanovovaného prvku [7]. Množství takto absorbovaného záření je úměrné koncentraci analytu ve vzorku. Díky této metodě je možné stanovit více než 60 prvků z řad kovů a přechodných prvků [8]. Existuje několik způsobů jak provádět atomizaci, tento proces vždy vyžaduje dodání energie. Jedním z nich je atomizace v plameni, kde dochází ke zmlžování kapalného vzorku do plamene realizovaného nejčastěji směsí acetylen-vzduch. Pak mluvíme o technice plamenové AAS (FAAS). Dále se používají elektrotermické atomizátory, tento přístup se označuje jako elektrotermická AAS (ETAAS). Malé množství kapalného vzorku o objemu v řádu desítek mikrolitrů je dávkováno do grafitového atomizátoru, který je odporově vyhříván elektrickým proudem v inertní atmosféře. S použitím jednoduchého

teplotního programu grafitového atomizátoru dochází postupně k sušení vzorku, pyrolýze matrice a následně k atomizaci a detekci analytu. Techniky FAAS a ETAAS lze použít v kombinaci s kapalnými vzorky, pevné vzorky je třeba nejprve převést vhodnými způsoby do roztoku. Poslední technikou atomizace v AAS je generování těkavých sloučenin (viz také kapitola 2.4), zde se k atomizaci využívají nejčastěji vyhřívané křemenné atomizátory, ačkoli je známo, že lze použít i plamen či grafitový atomizátor [7,9].

Záření, které má být atomy sledovaného prvku absorbováno, musí mít vysokou zářivou energii soustředěnou do úzkého spektrálního intervalu a dlouhodobě stabilní zářivý tok. Toto nejlépe splňují čárové zdroje realizované spektrálními výbojkami, zejména výbojky s dutou katodou nebo vysokofrekvenční bezelektrodové výbojky. Použití zdroje se spojitým spektrem ve spojení s monochromátorem s vysokou rozlišovací schopností je též možné, ale méně běžné. Lasery, zejména laditelné, mají sice řadu předností, jejich použití v AAS je však spíše okrajové. Jako zdroje záření jsou v AAS využívány nejčastěji výbojky s dutou katodou, kde katoda obsahuje stanovovaný prvek. Dále se používají bezelektrodové výbojky, kde náplň výbojky tvoří stanovovaný prvek, či jeho halogenid. Výbojky jsou umístěné v cívce radiofrekvenčního generátoru nebo v rezonanční dutině mikrovlnného generátoru; oba tyto generátory dodávají energii k vytvoření stabilního výboje [9]. V této práci byla pro většinu měření použita výbojka s dutou katodou, avšak pro mechanistické studie byla použita bezelektrodová výbojka v kombinaci s grafitovým atomizátorem.

AAS se řadí mezi metody srovnávací, kde naměřenou absorbanci vzorku posuzujeme s hodnotami standardů, buď pomocí kalibrační závislosti, či metodou standardního přídatku. Cílem je zjistit koncentraci daného prvku ve vzorku. Při použití kalibrační závislosti je důležité, aby atomizace pro vzorek a standardy byla stejně účinná. V případě složité matrice vzorku je vhodnější použít metodu standardního přídatku [8].

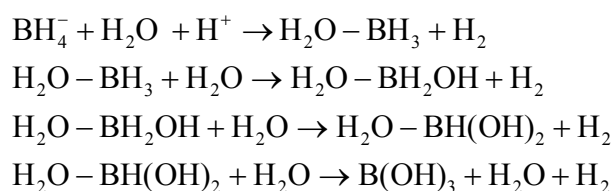
2.4 Generování těkavých sloučenin

Princip techniky generování těkavých sloučenin, neboli VCG (volatile compound generation), spočívá v selektivním převedení kapalného analytu do plynné fáze, přičemž vznikne těkáva sloučenina daného analytu a následuje její transport do detektoru.

Nejčastěji generovanými těkavými sloučeninami jsou binární hydridy prvků jako As, Sb, Bi, Se, Pb a Sn, tento přístup je označován jako generování hydridů (HG). VCG není závislá na detektoru a díky tomu ji můžeme kombinovat s mnoha spektroskopickými technikami např. AAS, AES, AFS i ICP-MS. Výhodou techniky VCG je velice účinná separace analytu od zbytku matrice vzorku, jež zůstává v kapalném skupenství. Díky tomu lze značně zamezit případným interferencím. Další výhodou tohoto přístupu je vysoká účinnost generování těkavých sloučenin, potažmo účinnost zavedení analytu do detektoru. V případě hydridotvorných prvků je účinnost generování při optimálních podmínkách a bez přítomnosti interferujících složek téměř 100 %. Jedná se o metodu, která má jednoduchou instrumentaci a nízké provozní náklady.

Vlastní přeměna (redukce) analytu na hydrid se provádí nejčastěji chemickou reakcí, hovoříme o chemickém generování těkavých sloučenin (hydridů). Jako redukovaadlo slouží roztok tetrahydridoboritanu sodného, vzorek je v prostředí kyseliny chlorovodíkové. V případě HG je analyt postupně redukován na příslušný hydrid reakcemi s meziprodukty vznikajícími během hydrolýzy tetrahydridoboritanu sodného. Vznikající plyný vodík usnadňuje uvolnění hydridu analytu do plyné fáze. Kromě plyného vodíku vzniká hydrolýzou i kyselina boritá [10,11].

Hydrolýza BH_4^- ve vodném roztoku je popsána následujícími rovnicemi [12], upraveno z [6]:



Prakticky se redukce provádí smícháním okyseleného roztoku vzorku s roztokem tetrahydridoboritanu sodného [13]. Vhodný rozsah acidity vzorku je pro různé hydridotvorné prvky odlišný a je uveden v tabulce 2.1.

Tab. 2.1 : Optimální hodnoty pH a koncentrace HCl pro HG vybraných prvků, upraveno z [6,13].

Analyt	Optimální koncentrace HCl
As (III)	pH 6 – 9 M
Bi (III)	pH 6 – 9 M
Sb (III)	pH 6 – 9 M
Ge (IV)	pH 7 – pH 1
Pb (II)	pH 2 – pH 1
Se (IV)	0,2 – 9 M
Te (IV)	0,2 – 9 M
Sn (II); Sn (IV)	0,1 – 1 M

Uvolněný hydrid je z generátoru přenesen tokem inertního nosného plynu do atomizátoru. Mezi nejvíce používané nosné plyny patří argon, lze použít i dusík či helium. Nosný plyn vždy obsahuje vodík, který se uvolňuje již během rozkladu tetrahydridoboritanu sodného [13], jak již bylo diskutováno výše.

Mezi další způsoby generování hydridů i dalších těkavých sloučenin patří elektrochemické generování a fotochemické generování hydridů [6,14].

Při elektrochemickém generování neboli EcHG (Electrochemical Hydride Generation) se využívá elektrický proud k redukci analytu, tudíž není potřeba roztoku NaBH_4 , což patří mezi výhody této metody, jelikož tento roztok je považován mnohdy za zdroj kontaminace. Navíc je nestabilní a proto se jeho vodné roztoky připravují denně či se uchovávají zamrazené. Průběh EcHG vychází z představy, že nejdříve dojde k difúzi analytu z roztoku na povrch katody. Poté následuje elektrolytická redukce a proběhne reakce redukováného analytu a atomárního vodíku, který je generován na povrchu katody. Redukovaná forma prvku se usadí na katodu, vytvoří se těkavý hydrid, který se nakonec uvolní z povrchu elektrody [6,15,16].

Fotochemické generování neboli P-HG (Photochemical Hydride Generation), se provádí působením UV záření na vzorek, ke kterému byla přidána organická kyselina, například octová, propionová, mravenčí či malonová. UV záření vyvolá radikálové reakce, při kterých dochází k fotolýze organické kyseliny a zároveň se díky tomu analyt přeměňuje na těkavý hydrid. Tato metoda díky své jednoduchosti a provozní nenáročnosti může poskytovat alternativní přístup ke generování [17,18].

2.5 Atomizátory

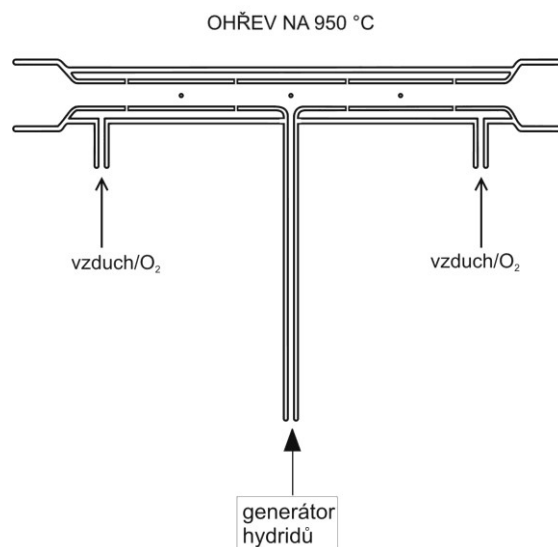
V této práci byl používán externě vyhřívaný křemenný multiatomizátor (MMQTA) a plazmový atomizátor s dielektrickou bariérou (DBD).

2.6 Křemenné atomizátory

Křemenné atomizátory QTA (quartz tube atomizer) se řadí mezi nejvíce používané atomizátory hydridů [11]. Vyznačují se tvarem písmene T, kde optické rameno umístěné v ose spektrometru je externě vyhříváno na příslušnou atomizační teplotu, která leží v intervalu mezi 700 až 1100 °C. Tuto teplotu nelze překročit, kvůli teplotě tání křemenného skla. Ohřev je realizován plamenem acetylén – vzduch, anebo odporově elektrickou píčkou. Přívodní (vertikální) rameno slouží k zavedení plynné fáze z generátoru hydridů [13,19]. Mechanismus atomizace v QTA je radikálový, molekula těkavé sloučeniny je atomizována vodíkovými radikály, které ve vyhřátém atomizátoru vznikají reakcí vodíku s kyslíkem. Vodík je vedlejším produktem při generování těkavých sloučenin (viz kapitola 2.4), kyslík se do atomizátoru typu QTA dostává difúzí z okolního prostředí, jeho zdrojem je také kyslík rozpuštěný v použitých roztocích chemikálií. V případě tzv. multiatomizátoru, jehož princip je popsán níže, se do atomizátoru přidává kontrolované množství kyslíku či plynu kyslík obsahujícího jako je např. vzduch.

Speciálním typem křemenného atomizátoru je tzv. multiatomizátor MMQTA (multiple microflame quart tube atomizer) [19], který je konstruován podobně jako QTA, avšak jeho optické rameno je složeno ze dvou plášťů. Pláště tvoří dvě koncentrické trubice, přičemž ta vnitřní je děrovaná (obrázek 2.1). Díky tomuto uspořádání je možné do meziprostoru těchto trubic přivádět regulované množství kyslíku či vzduchu. Kyslík/vzduch prostupuje všemi otvory vnitřní trubice, kde se setkává s nosným inertním plynem, vodíkem a hydridem stanovovaného prvku přiváděnými přívodním ramenem do středu vnitřní trubice optického ramene. Vznik oblaku radikálů vodíku při atomizační teplotě je umožněn vzájemnou reakcí kyslíku a vodíku v těsné blízkosti každé z děr vnitřní trubice. Jedná se o homogenní a tudíž efektivní zaplnění vnitřní oblasti optického ramene vodíkovými radikály, na rozdíl od QTA, kde se vytvoří pouze jeden oblak vodíkových radikálů v blízkosti spojení optického a přívodního ramene. Díky těmto podmínkám v MMQTA lze dosáhnout

vyšší citlivosti měření a také dochází k výraznějšímu potlačení interferencí [11].



Obr. 2.1 : Schéma MMQTA, převzato a upraveno z [20]

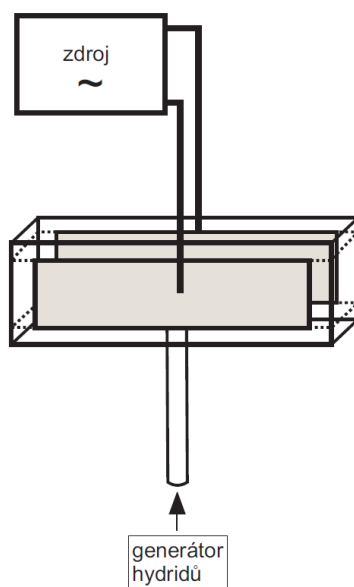
2.7 DBD atomizátory

Výboj s dielektrickou bariérou (DBD – dielectric barrier discharge) je plazma provozované za atmosférického tlaku. Vzniká mezi dvěma kovovými elektrodami, které jsou uspořádány planparalelně, jako je tomu ve spojení s AAS anebo cylindricky v kombinaci s AFS [13,21]. Mezi elektrody je vloženo vysoké střídavé napětí a aspoň jedna z elektrod je krytá dielektrickou vrstvou [11,13]. Zapálení výboje překonáním průrazného napětí plynu vyvolá vytvoření lokálního elektrického pole na vrstvě dielektrika, které způsobí pokles napětí v plazmovém plynu. Toto pole zabraňuje dalšímu hoření výboje, jelikož působí proti elektrickému poli, které je na elektrodách. K dalšímu výboji dojde pouze při zvýšení vloženého napětí nebo při změně jeho polarit. Proto se pro buzení DBD výboje používá zdrojů střídavého napětí [22]. Výboj je tvořen velkým množstvím výbojových kanálů (filamentů). Ve výbojovém kanálu se ihned při zapálení výboje vytvoří elektrony o vysoké energii, tyto elektrony způsobí excitaci či ionizaci přítomného plazmového plynu mezi elektrodami. Vzájemnými interakcemi vznikají ve výboji excitované a metastabilní stavy, radikály a ionty různých specií, které mohou atomizovat, excitovat či ionizovat molekuly analytu.

DBD plazmata se dají využít ve spojení s mnoha analytickými metodami [21]. DBD lze využít ve spojení s AAS, AFS, avšak i v kombinaci s AES či MS.

Mezi výhody se hlavně řadí jednoduchost konstrukce a snadná manipulace, dále také nízký výkon do 5 W zdroje plazmatu a v neposlední řadě nízké provozní náklady [13]. Díky malé spotřebě energie a miniaturnímu provedení se DBD využívá i v terénních aplikacích ve spojení se spektrometry [11,21]. DBD plazmata se v analytické chemii používají zatím poměrně krátce, proto je jejich využití spíše doménou výzkumných laboratoří, jejich aplikovatelnost v každodenní praxi bude možné posoudit až v delším časovém horizontu.

Pomocí DBD atomizátorů můžeme atomizovat především těkavé sloučeniny, zejména hydridotvorné prvky, jelikož pro jejich atomizaci není zapotřebí dodat tak velké množství energie jako v případě zmlžování kapalných vzorků, tudíž je energie DBD plazmatu dostatečná k jejich atomizaci [22]. Konstrukce DBD atomizátorů se liší dle výrobce i účelu použití. V této práci bylo využito DBD s planární konstrukcí elektrod realizovaných kompaktními měděnými plíškovými elektrodami, jehož schéma je na obrázku 2.2.



Obr. 2.2 : Schéma DBD atomizátoru, v zapojení se zdrojem a generátorem hydridů,
převzato z [20]

3. Experimentální část

3.1 Chemikálie

Všechny roztoky byly připravovány s použitím deionizované vody z přístroje Watrex Ultrapur (Watrex, USA) a kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$, jež byla připravena naředěním 37% kyseliny chlorovodíkové čistoty p.a. (Merck, Německo) a následně byla ředěna na výslednou koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Jako redukční činidlo byl používán 1,5% roztok tetrahydridoboritanu sodného s čistotou $\geq 97,0\%$ (Sigma Aldrich, Německo) v 0,4% hydroxidu draselném čistoty p.a. (Lach – Ner, ČR). Připravený roztok bylo nutné zfiltrovat přes nylonový membránový filtr (Whatman, Velká Británie) o porositě $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. Tento roztok byl uchováván ve zmrazené formě.

Pro všechna měření byl používán standardní roztok cínu o koncentraci 1 mg cm^{-3} (BDH Chemicals Ltd., Velká Británie), ze kterého byl připraven standardní roztok cínu o koncentraci $10 \text{ }\mu\text{g cm}^{-3}$, jenž byl uchováván v chladničce. Z tohoto standardního roztoku byly připravovány požadované pracovní standardní roztoky cínu, které byly vždy naředěny na příslušnou koncentraci roztokem HCl o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Pracovní standardní roztoky byly připravovány každodenně čerstvé.

Plazmový atomizátor s dielektrickou bariérou byl v případě potřeby čištěn s použitím 65% HNO_3 čistoty p.a. (Lach-Ner, ČR), která byla naředěna v poměru 1:2 deionizovanou vodou. Na modifikaci vnitřního povrchu DBD atomizátoru se používal 5% roztok dimethyldichlorsilanu (DMDCS) v toluenu (Sylon CT solution, Supelco, USA) čistoty p.a. (Lachema, ČR), následně na vymytí toluen čistoty p.a. (Lachema, ČR) a methanol o čistotě $\geq 99,99\%$ (Sigma Aldrich, Německo). Křemenný atomizátor byl čištěn směsí koncentrované HNO_3 a 38% HF čistoty p.a. (Spolchemie, ČR) v poměru 3:7.

Měření na ETAAS byla provedena s využitím standardního roztoku cínu o koncentraci 1 mg cm^{-3} (Fluka, Německo). Dále byly pro tato měření použity roztoky modifikátorů: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci 1 mg cm^{-3} připravený ze zásobního roztoku o koncentraci 10 mg cm^{-3} $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, Německo) a roztok $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci $300 \text{ }\mu\text{g cm}^{-3}$ připravený z navážky $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (Merck, Německo).

3.2 Přístroje

Celá tato práce byla naměřena s použitím spektrometru Varian SpectrAA 30 (Varian, Austrálie), naměřená data byla vyhodnocována pomocí programu SpectrAA 300/400, verze 01.30.203 (Varian, Austrálie).

Parametry měření na spektrometru Varian SpectrAA 30:

Zdroj záření:	Sn výbojka s dutou katodou (Varian, Austrálie)
Napájecí proud:	10,0 mA
Vlnová délka:	286,3 nm
Šířka štěrby	0,5 nm
Režim měření	plocha píku
Interval měření	90 s

V rámci mechanistické studie byla provedena stanovení cínu ve výluzích z MMQTA a DBD atomizátorů technikou ETAAS na přístroji AAnalyst 800 (Perkin Elmer). Zdrojem záření byla bezelektrodová výbojka (EDL) pro Sn napájená ze zdroje Perkin Elmer systém 2. Použitá vlnová délka EDL lampy byla 286,3 nm, napájecí proud 320 mA a šířka spektrálního intervalu 0,7 nm. Měření byla prováděna s korekcí pozadí využívající Zeemanova jevu.

Data byla vyhodnocována pomocí software AA winlab 32 ver. 6.5 (Perkin Elmer instruments LLC, USA), vyhodnocována byla plocha píku integrovaná po dobu 5 s. Byla použita příčně vyhřívaná grafitová kyveta s integrovanou platformou. Pro modifikaci povrchu grafitové kyvety byl použit směsný modifikátor analytu a matrice na bázi Pd/Mg. Do grafitové kyvety bylo dávkováno 10 μl roztoku $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci 1 mg cm^{-3} a 10 μl $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci 300 $\mu\text{g cm}^{-3}$. Dávkovaný objem vzorku činil 10 μl .

Použitý teplotní program udává tabulka 3.1.

Tab. 3.1 : Teplotní program pro stanovení Sn pomocí ETAAS.

krok	konečná teplota, °C	doba nárůstu, s	doba setrvání, s	průtok Ar
1. sušení	110	1	30	ANO
2. dosušení	130	15	30	ANO
3. pyrolýza	1400	20	20	ANO
4. atomizace	2200	0	5	NE
5. čištění	2450	1	3	ANO

Součástí generátoru hydridů byla multikanálová peristaltická pumpa Ismatec MCP (Ismatec, Švýcarsko), opatřená hadičkami z TYGONu (viz obrázek 3.1). Hadička na čerpání tetrahydridoboritanu sodného měla vnitřní průměr 0,51 mm, hadička o vnitřním průměru 1,14 mm byla určena na čerpání standardu Sn nebo slepého pokusu a hadička o vnitřním průměru 1,85 mm sloužila na odtah odpadu ze separátoru fází.

K regulaci průtoku nosných/plazmových plynů byly využity regulátory hmotnostního průtoku (Omega, Engineering, USA).

Ohřev křemenného multiatomizátoru byl uskutečněn elektrickou píčkou se zpětnou vazbou AEHT-01 (RMI, ČR).

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.6 je optické rameno MMQTA tvořeno dvěma koncentrickými trubicemi, tzv. vnitřní a vnější trubicí. Vnitřní průměr vnitřní trubice MMQTA použitého v této práci činí 6 mm a je po celé délce perforována 14 otvory. Vnější trubice, jejíž vnější průměr je 14 mm, je kompaktní až na dva postranní otvory, které slouží pro přívod vzduchu či kyslíku. Celková délka přívodního ramene je 100 mm, vnitřní průměr činí 2 mm a vnější průměr 4 mm [23].

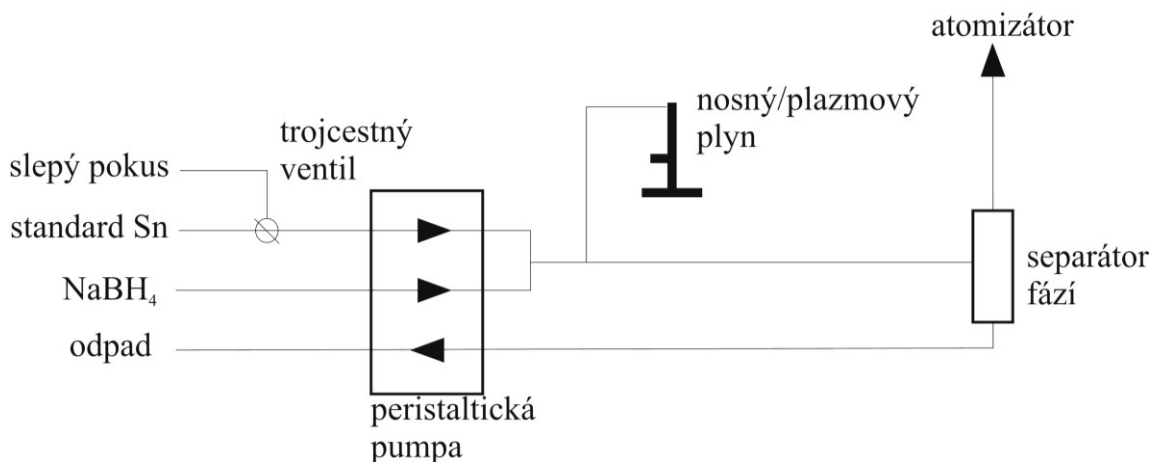
Výbojový prostor DBD atomizátoru se skládá z optického ramene s obdélníkovým průřezem, jehož parametry jsou: výška 15 mm, délka 75 mm a šířka 3 mm. Dále je tvořen přívodním ramenem s kruhovitým průřezem, o délce 20 mm, vnitřním průměru 2 mm a vnějším průměru 4 mm. Obě měděné elektrody, které jsou na stěnách výbojové komůrky mají stejné rozměry a to délku 50 mm, šířku 12 mm a tloušťku 0,15 mm. Celá výbojová komůrka je upevněna v PVC rámečku, který ji chrání před mechanickým poškozením a navíc umožňuje lepší uchycení DBD atomizátoru do optické osy atomového absorpčního spektrometru [22]. DBD atomizátor i jeho vysokonapěťový zdroj tvořený generátorem budicího napětí (sinusový průběh, frekvence 25 kHz) a vysokonapěťovým transformátorem byly vyrobeny firmou Lifetech s r.o., Brno.

3.3 Postup práce

Standardní roztok cínu o příslušné koncentraci byl nasáván peristaltickou pumpou společně s roztokem tetrahydridoboritanu sodného. Průtoková rychlost v kanálu pro vzorek činila $3,2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, v kanálu pro redukční činidlo (NaBH_4) $0,9 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a odtah reakční směsi do odpadu byl prováděn rychlostí $6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Poté, co se v separátoru fází s nuceným odtahem vytvořil hydrid cínu neboli stannan,

tak byl unášen pomocí příslušného nosného/plazmového plynu do atomizátoru (MMQTA nebo DBD), kde proběhla jeho atomizace. Schéma zapojení je znázorněno na obrázku 3.1. Celková doba integrace signálu byla 90 s, avšak generování hydridu cínu ze standardního roztoku trvalo pouze prvních 30 s. Poté byl ihned otočen trojcestný ventil ve směru nasávání slepého pokusu, který byl čerpán do konce integrační doby tak, aby došlo k vypláchnutí roztoku standardu ze systému a poklesu signálu na základní linii.



Obr. 3.1: Schéma aparatury, převzato a upraveno z [11]

Nejdříve byla provedena měření s externě vyhřívaným křemenným multiatomizátorem. Za optimálních podmínek byl jako nosný plyn použit argon o průtoku $90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a do mezipláští optického ramene bylo přiváděno $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ vzduchu či $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ kyslíku. Multiatomizátor byl pokaždé vyhříván na $950 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pro měření v DBD atomizátoru bylo použito $120 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ plazmového plynu, nejčastěji argonu nebo dusíku. Výkon DBD byl nastaven pro měření v dusíku na 19 W a pro měření v argonu na 13 W, pokud není uvedeno v textu jinak.

Měření byla opakována v 5 až 50 replikátech v závislosti na konkrétním provedeném experimentu. Plochy byly zintegrovány pomocí software atomového absorpčního spektrometru a následně byl vypočten aritmetický průměr a směrodatná odchylka pro daný počet naměřených replikátů. Odlehlé hodnoty byly předem vyloučeny. Všechna naměřená data byla graficky zpracována. V grafech jsou vynášeny plochy píků, směrodatné odchylky měření jsou vyznačeny v grafu jako chybové úsečky. U každého píku byla zaznamenána i jeho výška, avšak tato hodnota se brala pouze jako informativní a dále se nevyhodnocovala.

4. Výsledková část

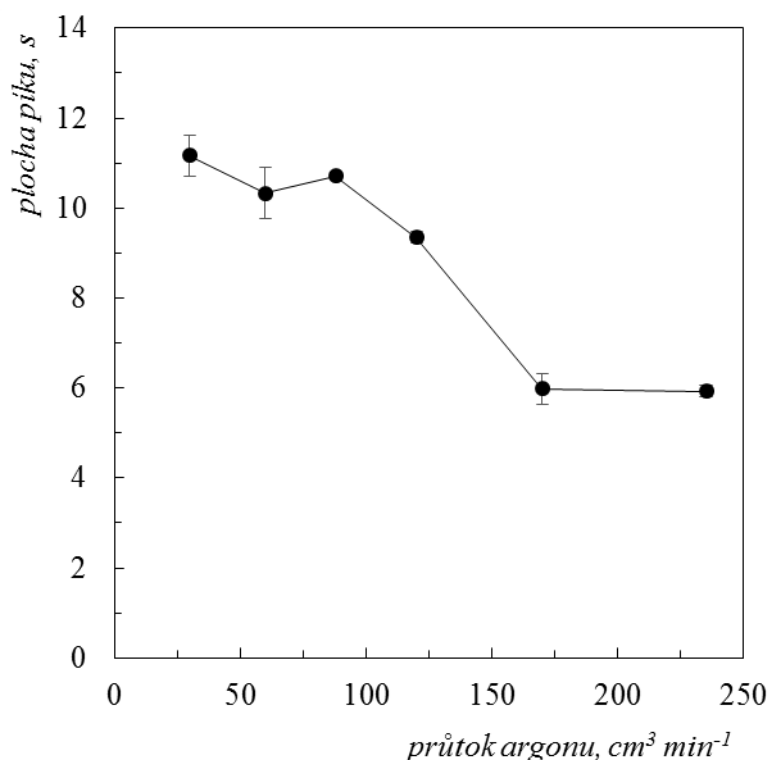
V následujících kapitolách jsou popsány optimalizace atomizačních podmínek stannanu v MMQTA a DBD atomizátorech. Podmínky generování v rámci této bakalářské práce optimalizovány nebyly a byly převzaty z předchozích prací pocházejících ze stejné laboratoře a používajících stejný generátor hydridů [24,25].

4.1 Měření v MMQTA

Ačkoli podmínky atomizace stannanu v MMQTA již byly optimalizovány v předchozích pracích [24,25], byly základní parametry optimalizovány i v rámci této bakalářské práce, neboť optimální podmínky pro jednotlivé kusy MMQTA se mohou mírně lišit. Jednalo se o optimalizace průtoku Ar jako nosného plynu, průtoku vzduchu, resp. kyslíku jako vnějšího plynu, atomizační teploty a také o studii vlivu zařazení filtru odstraňujícího generovaný aerosol z plynné fáze. Není-li uvedeno v textu jinak byly při optimalizacích parametrů MMQTA použity následující experimentální podmínky: koncentrace standardu 20 ng cm^{-3} Sn, průtok nosného plynu $90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ Ar, průtok vnějšího plynu $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ vzduch nebo $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ O₂, atomizační teplota $950 \text{ }^\circ\text{C}$, bez zařazeného filtru mezi separátor fází a atomizátor.

4.1.1 Optimalizace průtoku argonu

Byla provedena optimalizace průtoku nosného plynu argonu do MMQTA. Závislost byla proměřena v rozsahu od 30 do $235 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ Ar a je zobrazena v grafu na obrázku 4.1. Pokles signálu při průtocích vyšších než $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ Ar je způsoben naředěním volných atomů nosným plynem a jejich rychlejším transportem mimo optickou osu spektrometru. Závislost vykazuje poměrně široké plato v intervalu průtoku Ar od 30 do $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Optimální hodnota průtoku pro další experimenty byla určena jako $90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ Ar. Tato hodnota je v dobré shodě s hodnotou $110 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ Ar nalezenou jako optimální v předchozí studii [24].



Obr. 4.1 : Závislost plochy píku na průtoku argonu v MMQTA

(standard: $20 \text{ ng cm}^{-3} \text{ Sn}$, průtok $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ vzduch, atomizační teplota $950 \text{ }^\circ\text{C}$)

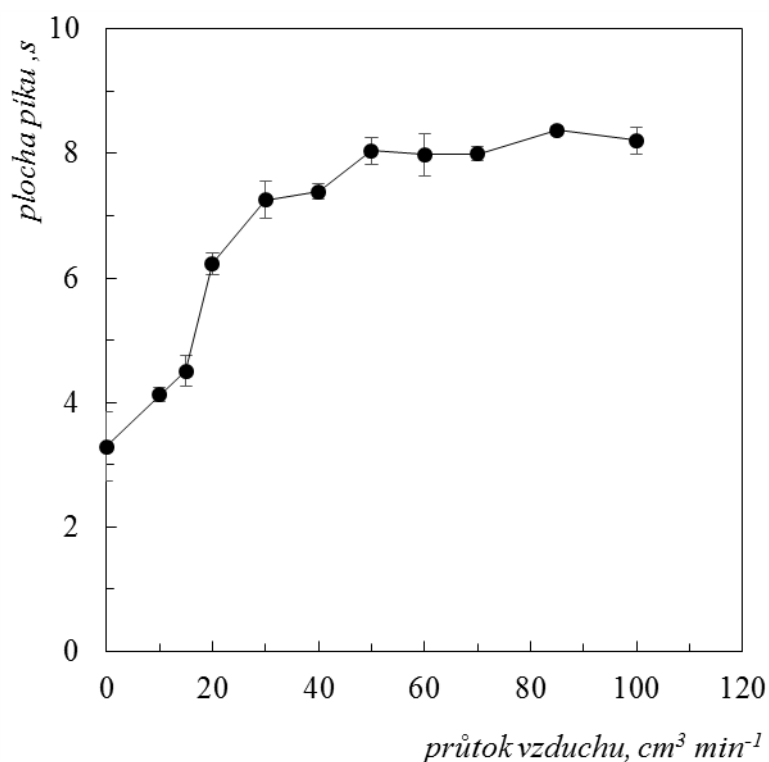
4.1.2 Optimalizace průtoku vzduchu a kyslíku

Cílem tohoto experimentu bylo zjistit jaký je optimální průtok vzduchu a následně kyslíku jako vnějších plynů zaváděných do MMQTA.

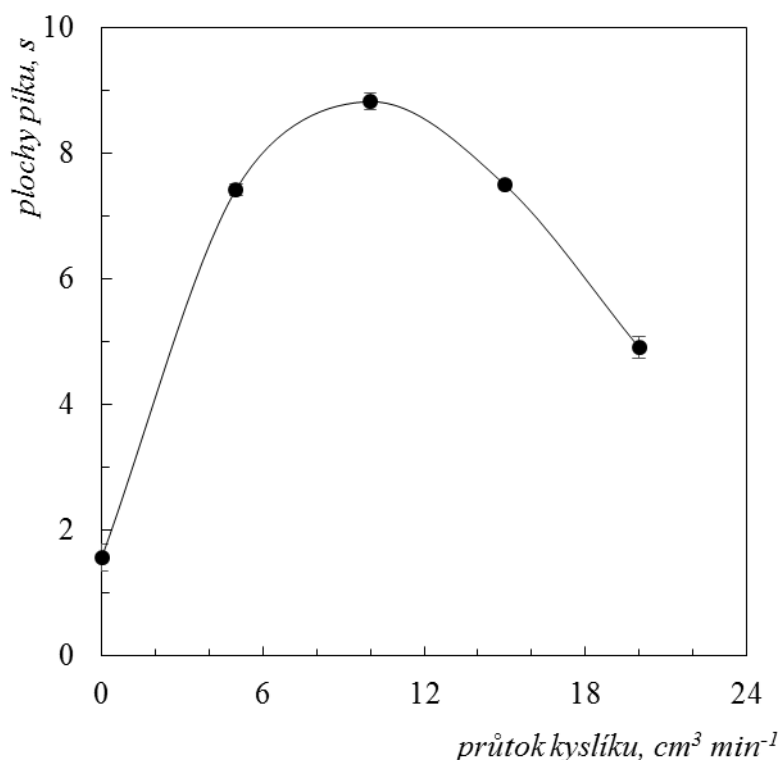
Průtok vzduchu jako vnějšího plynu do MMQTA byl optimalizován v intervalu 0 až $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ vzduchu, tato závislost je znázorněna v grafu na obr. 4.2 a. Z této závislosti je zřejmé, že signál nejprve s rostoucím průtokem vzduchu prudce vzrůstá až do průtoku $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ vzduchu a poté dosahuje konstantní hodnoty. Jako optimální byla určena průtoková rychlost vzduchu $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, přičemž signál cínu je za těchto podmínek cca 2,5-krát vyšší než v nepřítomnosti vzduchu. Studovaná závislost má stejný trend, který byl již dříve pro Sn popsán [25], nicméně optimální hodnota průtoku vzduchu $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ se výrazně liší od hodnoty nalezené dříve, jež činila pouze $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ vzduchu. Toto pozorování může být vysvětleno signifikantními rozdíly v tocích vnějšího plynu skrz jednotlivé díry vnitřní trubice dvouplášťového optického ramene MMQTA (viz kapitola 2.6 pro popis funkce MMQTA) u různých kusů MMQTA stejné konstrukce. Díry jsou do této trubice dělány manuálně sklářem při

výrobě atomizátoru a opakovatelnost jejich velikosti a hlavně uniformity jejich velikosti není dostatečná [26]. Dosažené výsledky jasně dokazují, že optimalizace průtoku vnějšího plynu musí být prováděna pro každý používaný kus MMQTA zvlášť.

Bylo zjištěno, že místo obvykle používaného vzduchu je vhodnější použít čistý kyslík, neboť takto lze dosáhnout optimální citlivosti s pětinným průtokem vnějšího plynu. Nalezené optimum průtoku kyslíku bylo v souladu s teoretickým předpokladem $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, jak dokazuje závislost zobrazená v grafu na obr. 4.2 b. Kyslík o průtoku $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ byl používán jako vnější plyn ve všech experimentech s MMQTA.



Obr. 4.2 a: Závislost plochy píku na průtoku vzduchu v MMQTA
(standard: $20 \text{ ng cm}^{-3} \text{ Sn}$, průtok $90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ Ar}$, atomizační teplota $950 \text{ }^\circ\text{C}$)



Obr. 4.2 b: Závislost plochy píku na průtoku kyslíku v MMQTA
(standard: $20 \text{ ng cm}^{-3} \text{ Sn}$, průtok $90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ Ar}$, atomizační teplota $950 \text{ }^\circ\text{C}$)

4.1.3 Vliv atomizační teploty

Provedená měření měla za úkol zjistit, zdali má změna atomizační teploty v rozmezí $800\text{--}950 \text{ }^\circ\text{C}$ vliv na signál cínu. Při atomizační teplotě $800 \text{ }^\circ\text{C}$ činila plocha standardu $20 \text{ ng cm}^{-3} \text{ Sn}$ $6,75 \pm 0,36 \text{ s}$, byla tedy nižší než při $900 \text{ }^\circ\text{C}$, kde signál dosahoval $7,62 \pm 0,36 \text{ s}$. Signál stejného standardu při atomizační teplotě $950 \text{ }^\circ\text{C}$ činil $7,50 \pm 0,25 \text{ s}$ a nebyl tedy signifikantně odlišný od hodnoty pozorované při $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Všechna měření byla prováděna v 5 replikátech. Atomizační teplota $950 \text{ }^\circ\text{C}$ byla použita při všech experimentech v MMQTA. Optimální hodnoty atomizační teploty nalezená v této práci je shodná s hodnotou nalezenou pro MMQTA dříve [25].

4.1.4 Vliv filtru

V rámci těchto měření byl zkoumán vliv filtru zapojeného mezi separátorem fází a přívodním ramenem MMQTA. Filtr slouží k odstranění aerosolu kogenerovaného společně s hydridem analytu a vodíkem v generátoru hydridů. Vliv kogenerovaného aerosolu na signál stannanu v MMQTA ani QTA dosud nebyl dle dostupné literatury

studován. Byl použit teflonový (PTFE) filtr o porozitě $0,45\ \mu\text{m}$ a průměru 25 mm. Bylo provedeno měření s filtrem i bez filtru a ukázalo se, že zařazený filtr neměl na měření signifikantní vliv. Se zařazeným filtrem činila průměrná hodnota signálu standardu $20\ \text{ng cm}^{-3}\ \text{Sn}$ $8,33 \pm 0,32\ \text{s}$ ($n = 30$), zatímco v jeho nepřítomnosti dosahoval signál stejného standardu hodnoty průměrně $7,82 \pm 0,49\ \text{s}$ ($n = 30$). Na základě naměřených dat lze konstatovat, že atomizační teplota v MMQTA je natolik vysoká, že případný aerosol se v atomizátoru ihned odpaří a neovlivní proces atomizace stannanu. Proto nebyl filtr v dalších experimentech s MMQTA používán.

4.2 Měření provedená v DBD

V atomizátoru s dielektrickou bariérou se analogicky jako v křemenném multiatomizátoru prováděla řada optimalizací, které popisují následující kapitoly.

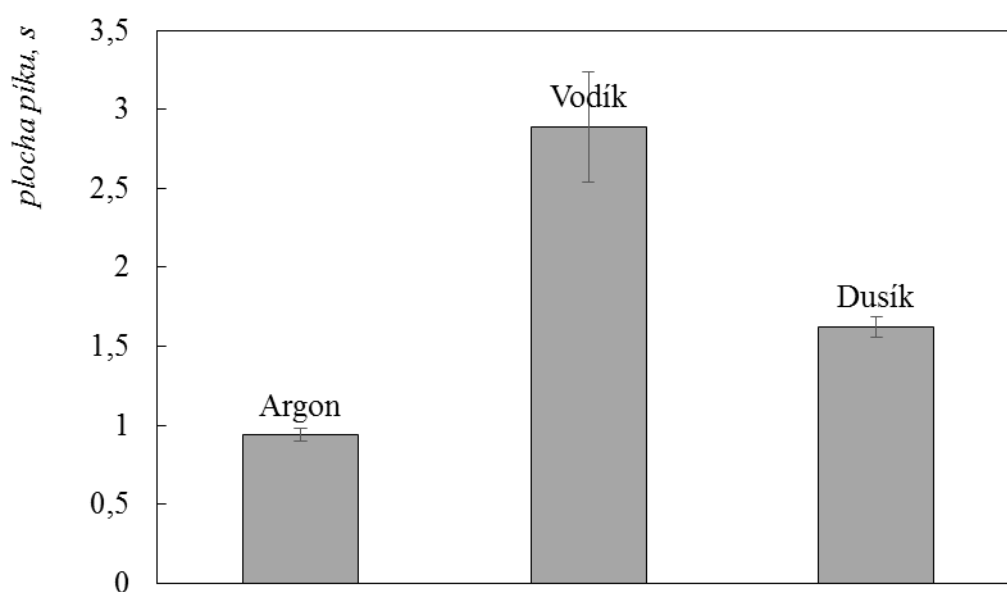
4.2.1 Vliv plazmových plynů

Cílem těchto měření bylo zjistit, který plazmový plyn je nejvhodnější pro detekci cínu pomocí AAS, tj. poskytuje nejvyšší citlivost a nejlepší opakovatelnost.

Studovány byly argon, dusík, vodík a helium jako plazmové plyny. Ve všech těchto plynech lze zažehnout plazma, ačkoli vzniklé plazma se jeví na první pohled různě. V argonu, vodíku a heliu se jeví plazma jako homogenní, zatímco v dusíku jsou pouhým okem viditelné filamenty plazmatu. Rovněž je zapotřebí zdůraznit, že ve všech případech plazmový plyn obsahuje nezanedbatelnou frakci vodíku (ca $15\ \text{cm}^3\ \text{min}^{-1}$), který vzniká jako vedlejší produkt při chemickém generování stannanu (viz kapitola 2.4). K měření byly zvoleny hodnoty výkonu 13 W a průtoku plazmového plynu $120\ \text{cm}^3\ \text{min}^{-1}$, jež byly nalezeny jako optimální pro Ar jako plazmový plyn (viz kapitola 4.2.7). Všechna měření byla provedena v 15 replikátech. Později byla provedena detailnější optimalizace výkonu DBD zdroje i průtoku plazmového plynu pro dusík a argon (viz kapitoly 4.2.4 a 4.2.7), jelikož tyto dva plyny se jeví jako nejperspektivnější.

Provedená měření ukázala, že se hydrid cínu jako jediný z dosud studovaných hydridotvorných prvků neatomizuje v heliu. Toto je velmi zajímavé pozorování, jelikož hydridy ostatních prvků (As, Se, Bi, Sb a Pb) se v heliu běžně atomizují a poskytují signál, který je cca poloviční oproti signálu v Ar [21]. Výsledky dosažené v argonu,

dusíku a vodíku jsou graficky znázorněny v grafu na obrázku 4.3. Nejvyšší signál cínu byl sice pozorován ve vodíku jako plazmovém plynu, avšak při měření docházelo k chvostování píků a signály byly výrazně zašuměné, tudíž nelze považovat tento plyn jako vhodný pro měření v DBD. Z těchto důvodů byl jako optimální plazmový plyn zvolen dusík, který hned jako druhý v pořadí za vodíkem poskytoval nejvyšší signál. Navíc tvar signálu v dusíku byl symetrický bez významnějšího chvostování. Signál cínu s použitím Ar jako plazmového plynu je symetrický stejně jako v dusíku a jeho velikost činí cca 60 % signálu dosahovaného v N₂.



Obr. 4.3 : Vliv plazmových plynů na plochu píku

(standard 100 ng cm⁻³ Sn, průtok 120 cm³ min⁻¹, výkon DBD zdroje 13 W)

4.2.2 Vliv filtru

Také v případě DBD atomizátoru byl, stejně jako u MMQTA (viz kapitola 4.1.4), studován vliv teflonového filtru zařazeného mezi separátor fází a atomizátor na signál cínu. V případě DBD atomizátoru lze předpokládat, že případný aerosol vznikající v generátoru může být transportován nosným/plazmovým plynem do atomizátoru, jehož teplota se pohybuje pouze cca kolem 50 °C. Za těchto podmínek nedojde k rychlému odpaření kapiček aerosolu a ty mohou způsobovat interferenci. Navíc může aerosol při svém odpařování spotřebovávat nezanedbatelnou část energie vkládané do DBD plazmatu a tím rovněž negativně ovlivňovat atomizaci hydridu analytu. Pozitivní vliv sušící patrony odstraňující aerosol se prokázal v případě atomizace AsH₃ v DBD [27],

použití PTFE filtru se stejnými parametry jako v této práci zlepšovalo citlivost a opakovatelnost měření také v případě atomizace plumbanu v DBD atomizátoru [17]. Naopak použití PTFE filtru se prokázalo jako neopodstatněné v případě atomizace hydridů Sb a Se [20,28], v případě Bi způsoboval zařazený filtr snížení signálu o 10 % [29].

Měření byla prováděna při výkonu DBD zdroje 13 W a s použitím Ar jako plazmového plynu s průtokem $120 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Se zařazeným filtrem činila průměrná hodnota signálu standardu 100 ng cm^{-3} Sn $1,04 \pm 0,21 \text{ s}$ ($n = 30$), zatímco v jeho nepřítomnosti dosahoval signál stejného standardu hodnoty průměrně $1,02 \pm 0,15 \text{ s}$ ($n = 13$). Ani v DBD nebyl prokázán signifikantní vliv zařazeného teflonového filtru na signál cínu a proto nebyl tento filtr v dalších experimentech používán.

4.2.3 Vliv modifikace vnitřního povrchu DBD

V následujících měřeních byl studován vliv modifikace vnitřního povrchu DBD pomocí dimethyldichlorsilanu (DMDCS) jako pasivačního činidla. V předchozích studiích bylo prokázáno, že pasivace DBD atomizátoru zvyšuje v případě stanovení některých hydridotvorných prvků signál cca 2-4 krát. Pozitivní vliv modifikace byl pozorován u Bi a Pb [17,29]. V případě Se, As a Sb nebyl vliv DMDCS na signál signifikantní [20,27,28]. Pasivace vnitřního povrchu pomocí DMDCS v případě Sn překvapivě nezlepšila signál, naopak výsledná plocha píku byla zhruba poloviční. Měření byla prováděna při výkonu DBD zdroje 13 W a s použitím Ar jako plazmového plynu s průtokem $120 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Bez modifikace činila průměrná hodnota signálu standardu 100 ng cm^{-3} Sn $1,02 \pm 0,15 \text{ s}$ ($n = 13$), zatímco s modifikací dosahoval signál stejného standardu hodnoty průměrně $0,52 \pm 0,04 \text{ s}$ ($n = 15$). Modifikace vnitřního povrchu proto nebyla dále používána. Lze konstatovat, že u cínu jako jediného analytu byl zatím pozorován negativní vliv modifikace vnitřního povrchu DBD na signál. Experimenty vedoucí k objasnění tohoto pozorování přesahují rámec této bakalářské práce.

4.2.4 Dusík jako plazmový plyn

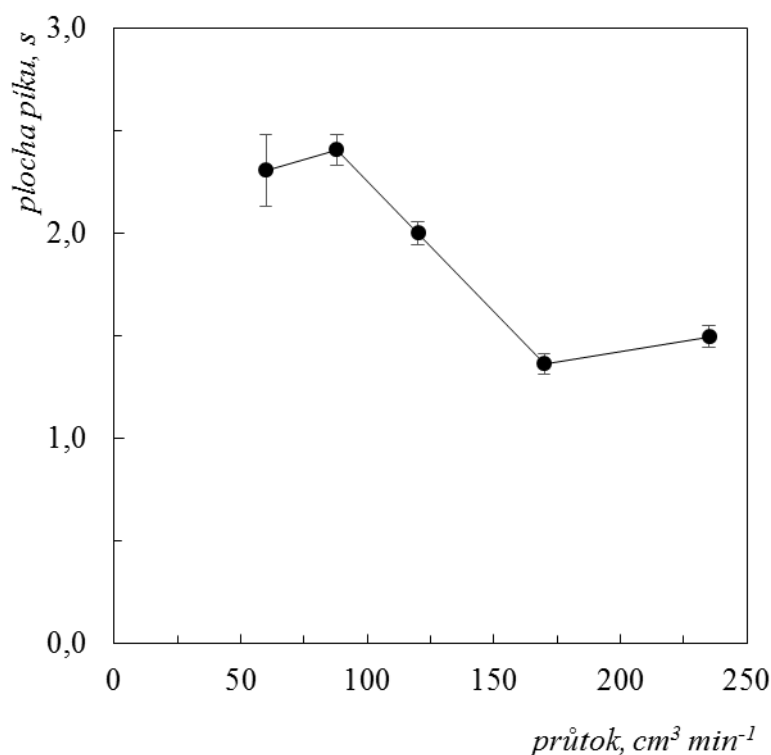
Jak již bylo zmíněno v kapitole 4.2.1, ze všech proměřených plazmových plynů bylo dosaženo s ohledem na citlivost a opakovatelnost nejlepších výsledků s použitím

dusíku. Z tohoto důvodu byla provedena optimalizace jeho průtoku a výkonu DBD zdroje.

4.2.5 Optimalizace průtoku dusíku

Byl použit standardní roztok cínu o koncentraci 100 ng cm^{-3} a celá optimalizace byla naměřena za stálého výkonu 19 W . Závislost byla proměřena od 60 do $235 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ N}_2$ a je znázorněna v grafu na obrázku 4.4.

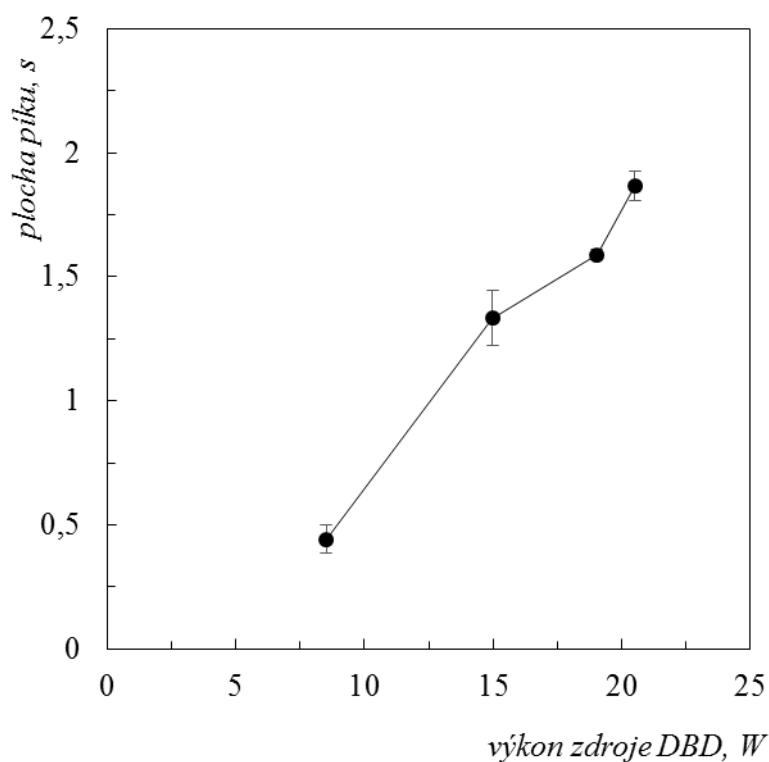
Při průtocích nižších než $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ N}_2$ nelze plazma v DBD atomizátoru buď vůbec zažehnout, nebo nelze zajistit stabilní dlouhodobé hoření plazmatu v čase. Nejvyšší plochu vykazoval signál cínu při průtoku $90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, avšak jako optimální byla vybrána hodnota průtoku $120 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ N}_2$, kde signál vykazoval nejlepší tvar, symetrii píku a nejnižší šum. Při vyšších průtocích dochází k rychlému transportu volných atomů mimo optickou osu spektrometru, čímž je snížena citlivost měření, jelikož se volné atomy ředí plazmovým plynem.



Obr. 4.4 : Závislost plochy píku na průtoku dusíku
(standard $100 \text{ ng cm}^{-3} \text{ Sn}$, výkon DBD zdroje 19 W)

4.2.6 Optimalizace výkonu

Opět byl použit standardní roztok cínu o koncentraci 100 ng cm^{-3} a průtok dusíku byl udržován na optimální hodnotě $120 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Byl studován výkon DBD zdroje v rozsahu od 8,5 do 20,5 W. Z průběhu závislosti je patrné, že plocha píku s rostoucím výkonem neustále stoupá (viz graf na obrázku 4.5). Vyšší hodnoty výkonu však nebyly studovány z důvodu možného rizika tepelného poškození DBD atomizátoru, konkrétně jeho PVC rámečku a izolace elektrod z pryskyřice. V použitém konstrukčním uspořádání DBD atomizátoru a zdroje se vždy část vkládaného výkonu ztrácí ve formě tepla. Proto byla optimální hodnota výkonu zdroje DBD s použitím dusíku jako plazmového plynu zvolena 19 W.



Obr. 4.5 : Závislost plochy píku na výkonu DBD zdroje
(standard $100 \text{ ng cm}^{-3} \text{ Sn}$, průtok $120 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ N}_2$)

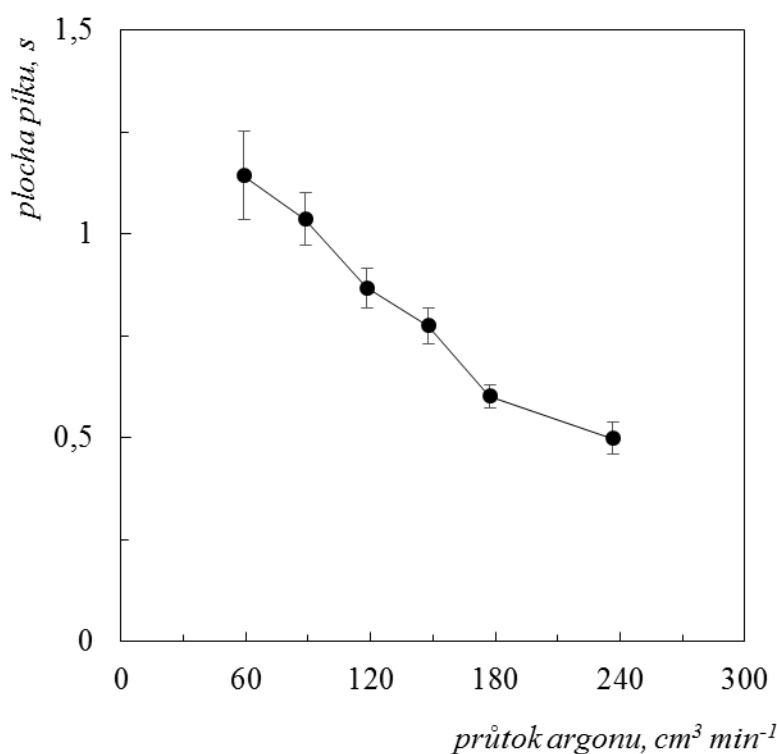
4.2.7 Argon jako plazmový plyn

Byly provedeny analogické experimenty jako v případě N_2 , jen byl zaměněn dusík jako plazmový plyn za argon. Cílem bylo vzájemně porovnat tyto dva plazmové plyny. Navíc studie v argonu byla provedena, aby bylo možné jednoduše provést porovnání

atomizace cínu v DBD s ostatními prvky, jelikož ostatní dosud zkoumané hydridotvorné prvky byly nejvíce studovány právě s použitím argonu jako plazmového plynu.

4.2.8 Optimalizace průtoku argonu

Byla proměřena závislost plochy píku cínu na průtoku argonu v rozsahu od 60 do 235 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Její průběh je graficky znázorněn na obrázku 4.6. Znatelný pokles signálu při vyšších průtocích dokazuje naředění volných atomů analytu argonem analogicky jako v případě dusíku. Na rozdíl od dusíku lze zažehnout plazma v DBD atomizátoru i při nízkých průtocích (od 30 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$), avšak za těchto podmínek má signál vysoký šum a špatnou opakovatelnost. Při nižších průtocích také píky výrazně chvostovaly, což negativně ovlivnilo opakovatelnost měření. Měření za vyšších průtoků argonu nebyla zatížena šumem jako u nižších průtoků, ale opakovatelnost měření byla výrazně horší než v porovnání s dusíkem jako plazmovým plynem. Optimální hodnota průtoku argonu byla zvolena jako 120 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$.

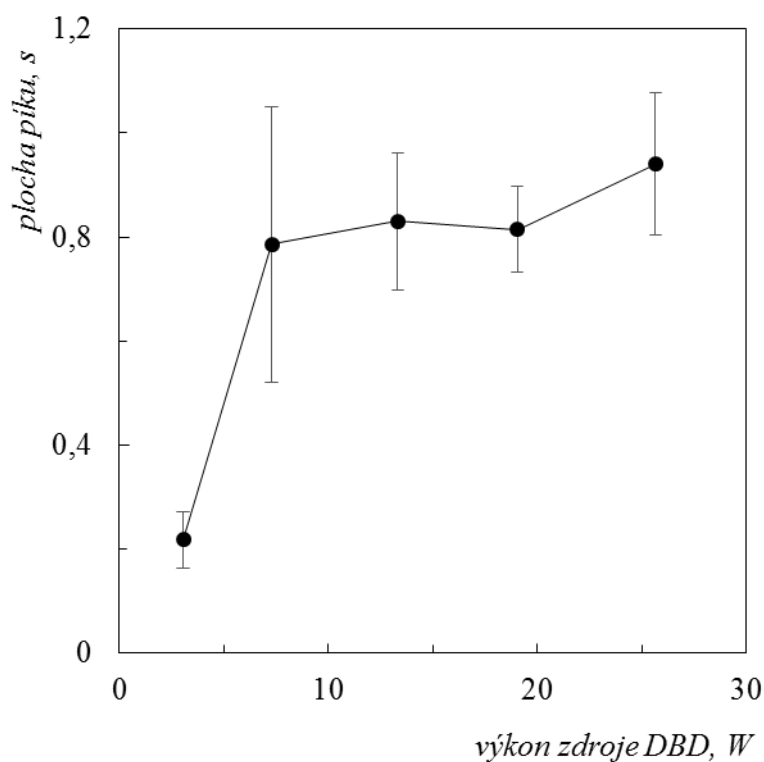


Obr. 4.6 : Závislost plochy píku na průtoku argonu
(standard 100 ng cm^{-3} Sn, výkon DBD zdroje 13 W)

4.2.9 Optimalizace výkonu

Výkon DBD zdroje byl proměřován v rozsahu od 3 do 26 W, optimalizace výkonu je znázorněna v grafu na obrázku 4.7. Průtok plazmového plynu byl konstantní a činil $120 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ Ar a koncentrace použitého standardního roztoku cínu byla 100 ng cm^{-3} .

Závislost nejprve v rozsahu vloženého výkonu mezi 3 až 7 W strmě stoupá, poté vykazuje široké plato v rozsahu hodnot výkonu 7 až 25 W. Optimální hodnota výkonu byla zvolena 13 W, jelikož při tomto výkonu bylo plazma nejvíce stabilní a hodnoty plochy píku měly nejlepší opakovatelnost. V porovnání s dosaženými v dusíku jako plazmovém plynu je však opakovatelnost měření v argonu celkově horší (viz obrázek 4.5 v kapitole 4.2.6).



Obr. 4.7 : Závislost plochy píku na výkonu DBD
(standard 100 ng cm^{-3} Sn, průtok $120 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ Ar)

4.3 Analytické charakteristiky

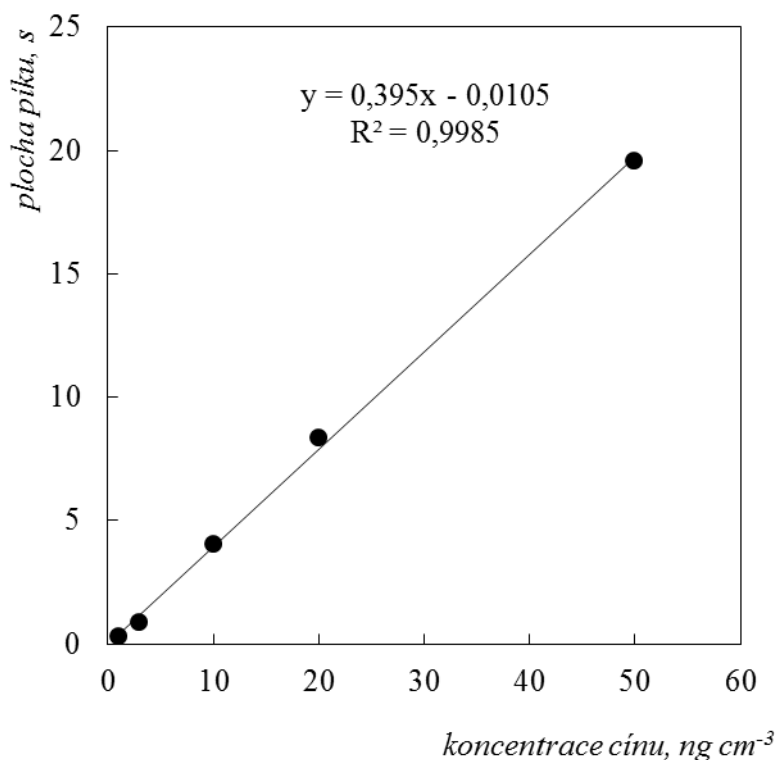
Za optimálních podmínek atomizace nalezených v předchozích kapitolách byly naměřeny kalibrační křivky cínu jak v MMQTA, tak i v DBD atomizátoru. V případě DBD atomizátoru byla naměřena kalibrační křivka s použitím dusíku i argonu jako

plazmových plynů. Z kalibračních křivek byly určeny základní analytické charakteristiky atomizátorů, tj. mez detekce a citlivost. Tyto byly vzájemně porovnány a níže jsou diskutovány společně s použitelností obou atomizátorů pro rutinní stanovení cínu technikou HG-AAS.

4.3.1 Kalibrační závislost v MMQTA

V MMQTA byla proměřena kalibrační závislost v rozmezí od 1 do 50 ng cm⁻³ Sn, její průběh je znázorněn v grafu na obrázku 4.8. Podmínky atomizace jsou uvedeny v legendě tohoto obrázku. Vypočtená mez detekce 0,15 ng cm⁻³ Sn je ve výborné shodě s mezí detekce 0,14 ng cm⁻³ Sn, která byla nalezena ve stejném uspořádání aparatury v jiné práci z roku 2013 [25].

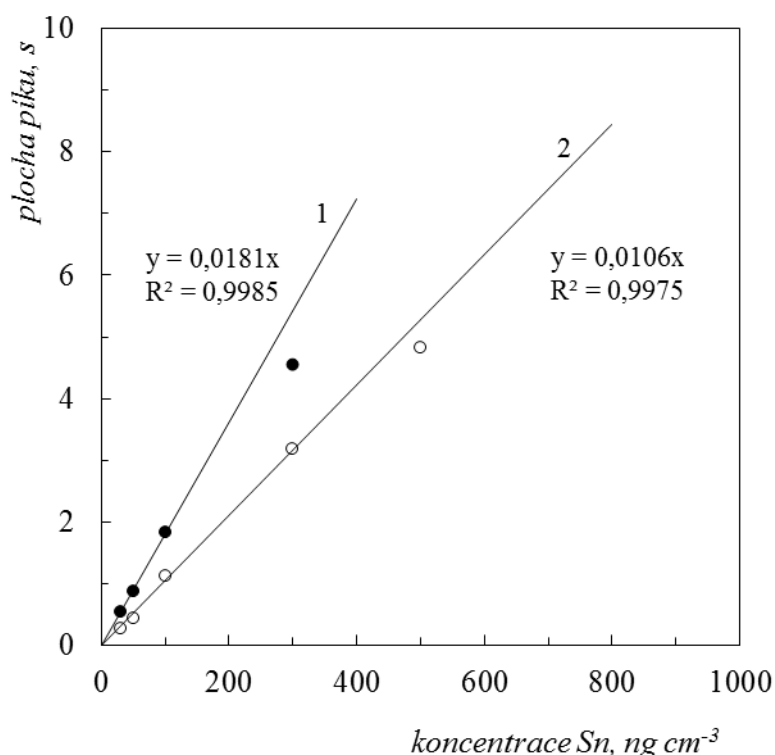
Citlivost stanovení cínu v MMQTA činí 0,25 s ng⁻¹ Sn. Analytické charakteristiky pro všechny studované atomizátory jsou přehledně uvedeny v tabulce 4.1.



Obr. 4.8 : Kalibrační závislost pro stanovení cínu v MMQTA
(průtok 90 cm³ min⁻¹ Ar, průtok 10 cm³ min⁻¹ O₂, atomizační teplota 950 °C)

4.3.2 Kalibrační závislosti v DBD

Kalibrační závislost v DBD byla změřena v rozsahu koncentrací od 30 do 500 ng cm⁻³ Sn. Závislosti byly studovány s použitím jak dusíku, tak i argonu jako plazmových plynů. Obě závislosti jsou vyneseny v grafu na obrázku 4.9. V souladu s předchozími pozorováními byla vyšší citlivost pozorována s použitím dusíku jako plazmového plynu. Kalibrační funkce je v tomto plynu lineární v rozsahu od meze detekce (0,9 ng cm⁻³ Sn) až do koncentrace 100 ng cm⁻³ Sn. V případě Ar jako plazmového plynu je citlivost nižší a mez detekce horší (5,8 ng cm⁻³ Sn), kalibrační křivka je lineární až do koncentrace 300 ng cm⁻³ Sn. Analytické charakteristiky jsou přehledně uvedeny v tabulce 4.1.



Obr. 4.9 : Kalibrační závislosti pro stanovení cínu v DBD

1. plazmový plyn N₂ (120 cm³ min⁻¹ N₂, výkon DBD zdroje 19 W).
2. plazmový plyn Ar (120 cm³ min⁻¹ Ar, výkon DBD zdroje 13 W).

4.3.3 Srovnání citlivosti a detekčních limitů

Tato kapitola obsahuje shrnutí a srovnání analytických charakteristik pro MMQTA a pro DBD atomizátor provozovaný jak v argonovém, tak i dusíkovém plazmatu.

Tab. 4.1: Analytické charakteristiky stanovení Sn technikou HG-AAS s atomizací v MMQTA a DBD atomizátorech.

Analytické charakteristiky	Atomizátor		
	MMQTA	DBD, Ar	DBD, N ₂
LOD (ng cm ⁻³)	0,15	5,8	0,90
LOQ (ng cm ⁻³)	0,43	19,3	3,0
Citlivost (s ng ⁻¹)	0,25	0,007	0,011
Lineární dynamický rozsah (LOD až ng cm ⁻³)	50	300	100

Podmínky měření:

MMQTA –průtok 90 cm³ min⁻¹ Ar, průtok 10 cm³ min⁻¹ O₂, atomizační teplota 950 °C.

DBD –průtok 120 cm³ min⁻¹ Ar či N₂, výkon DBD zdroje pro argon 13 W a dusík 19 W.

Z tabulky 4.1 je zřejmé, že MMQTA je pro stanovení cínu mnohem vhodnější než DBD atomizátor. Srovnání všech charakteristik jasně dokazuje vyšší citlivost a nižší detekční limity v MMQTA. V DBD s použitím dusíku jako plazmového plynu je dosaženo 6-krát horší meze detekce a 22-krát nižší citlivosti než v MMQTA. Při použití Ar jako plazmového plynu je citlivost ve srovnání s MMQTA horší 35-krát. Mez detekce dosažená v MMQTA je v dobré shodě s výsledky dosaženými ve stejném uspořádání aparatury stejnou laboratoří, jak již bylo diskutováno výše. Za jedinou výhodu DBD lze považovat fakt, že lineární dynamický rozsah je v tomto atomizátoru širší oproti MMQTA, jelikož citlivost v DBD je nižší. V případě vzorků s vyšším obsahem Sn lze v DBD s použitím Ar jako plazmového plynu pracovat se vzorky s koncentračními úrovněmi až 300 ng cm⁻³ Sn, zatímco kalibrační křivka v MMQTA je lineární pouze do koncentrace 50 ng cm⁻³ Sn.

Výsledky dosažené v DBD lze srovnávat pouze s jedinou prací publikovanou čínskými autory [30], kdy dosažený detekční limit pro stanovení Sn technikou HG-AAS s atomizací v planárním DBD velmi podobné konstrukce dosahoval 10,6 ng cm⁻³ Sn. Z jejich práce nelze určit průtokovou rychlost vzorku ani dobu čerpání. Jelikož práce neuvádí ani jiné další charakteristiky nezávislé na parametrech generátoru, např. citlivost či charakteristickou hmotnost, není možné provést přímé srovnání detekčních limitů dosažených v těchto dvou pracích.

4.3.4 Srovnání hydridotvorných prvků jako analytů

Jak již bylo řečeno, lze výsledky dosažené v této práci pro Sn srovnávat pouze s jedinou další prací týkající se Sn a DBD publikovanou čínskými autory [30]. Jimi nalezené optimální podmínky atomizace stannanu v planárním uspořádání DBD atomizátoru s AAS detekcí byly následovné: výkon DBD zdroje 30 W a použití Ar jako plazmového plynu o průtoku $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Je třeba zdůraznit, že podmínky chemického generování stannanu v práci [30] se výrazně liší od těch použitých v této bakalářské práci. Autoři použili dvojnásobnou koncentraci NaBH_4 (3%) a více než třicetinásobnou koncentraci HCl (10%, tedy cca $3,3 \text{ mol l}^{-1}$). Z tohoto důvodu jim vznikalo v generátoru vyšší množství vodíku a tedy i frakce vodíku v plazmovém plynu v DBD musela být vyšší. Studie provedená v rámci této bakalářské práce je detailnější, neboť v práci [30] nebyl například vůbec studován vliv plazmového plynu na signál cínu. Z výše diskutovaných důvodů je srovnání výsledků mezi těmito dvěma studiemi obtížné až nemožné.

Jako jednodušší se tak jeví srovnání optimálních podmínek atomizace Sn a analytických charakteristik dosažených ve stejné konfiguraci DBD atomizátoru a generátoru hydridů, ve stejné laboratoři, avšak pro různé hydridotvorné prvky, tj. As [27,31], Bi [29], Se[20], Sb [28] a Pb[17]. Optimální podmínky atomizace jsou shrnuty v tabulce 4.2. Z této tabulky je patrné, že optimální hodnota výkonu DBD atomizátoru je značně individuální a pohybuje se v širokém rozmezí od 14 do 30 W. V případě Ar jako plazmového plynu závisí optimální hodnoty průtoku opět na charakteru stanovovaného prvku, resp. jeho hydridu. Nicméně lze konstatovat, že skupina hydridotvorných prvků Sb, As a Se potřebuje k optimální atomizaci nižší průtok plazmového plynu ležící v úzkém rozsahu $50\text{--}75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ Ar, zatímco další tři prvky a sice Bi, Sn a Pb vyžadují signifikantně vyšší průtok plazmového plynu ($120 \text{ až } 175 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ Ar). Potřeba vyššího průtoku plazmového plynu nasvědčuje tomu, že volné atomy těchto prvků mají po atomizaci příslušného hydridu krátkou dobu života a rychle zanikají reakcemi s vnitřním povrchem DBD atomizátoru. Za vyššího průtoku je pravděpodobnost kontaktu volného atomu se stěnou nižší. Tuto domněnku potvrzuje i další pozorování, a sice že v případě Bi i Pb bylo zjištěno, že pasivace vnitřního povrchu DBD atomizátoru pomocí DMDCS signifikantně zvyšuje signál analytu, což opět naznačuje, že tyto prvky mají tendenci výrazně interagovat s vnitřním

povrchem DBD. V případě Sn nebyl v rámci této bakalářské práce nalezen pozitivní efekt pasivace vnitřního povrchu (viz kapitola 4.2.3). Interakce cínu s vnitřním povrchem MMQTA i DBD atomizátoru během atomizace byla dále intenzivně studována. Výsledky jsou prezentovány v kapitole 4.4.

Tab. 4.2 : Optimální podmínky atomizace hydridotvorných prvků v DBD atomizátoru.

Prvek	Průtok Ar ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)	Výkon DBD zdroje (W)
Sn	120/120*	13/19*
Bi**	125	17
Se	75	14
As	60	17
Sb	50	30
Pb**	175	22

* pro atomizaci v dusíku

** DMDCS modifikace

Analytické charakteristiky dosažené v DBD atomizátoru pro jednotlivé hydridotvorné prvky jsou uvedeny v tabulce 4.3. Ve shodě s výše diskutovanými fakty jsou analytické charakteristiky dosažené v DBD pro As, Se a Sb navzájem velmi podobné a jsou výrazně lepší než ty dosažené pro Bi, Pb a Sn. Z tabulky 4.3 je patrné, že As, Se a Sb lze charakterizovat jako prvky snadno atomizovatelné v DBD a dosažené analytické charakteristiky jsou srovnatelné s těmi pozorovanými v MMQTA. Naopak Bi, Pb a Sn lze označit jako prvky, jejichž hydridy jsou v DBD těžko atomizovatelné nebo jejichž volné atomy po atomizaci hydridu mají tendenci rychle zanikat.

Tab. 4.3 : Analytické charakteristiky hydridotvorných prvků dosažené v DBD.

Analytické charakteristiky	Sn*	Sn	Bi	Se	As	Sb	Pb**
LOD (ng cm^{-3})	0,90	5,8	1,10	0,24	0,16	0,15	0,82
LOQ (ng cm^{-3})	3,0	19,3	3,30	0,79	0,60	0,39	2,72
Citlivost (s ng^{-1})	0,012	0,007	0,16	0,32	0,48	0,46	0,10

* pro atomizaci v dusíku

** DMDCS modifikace

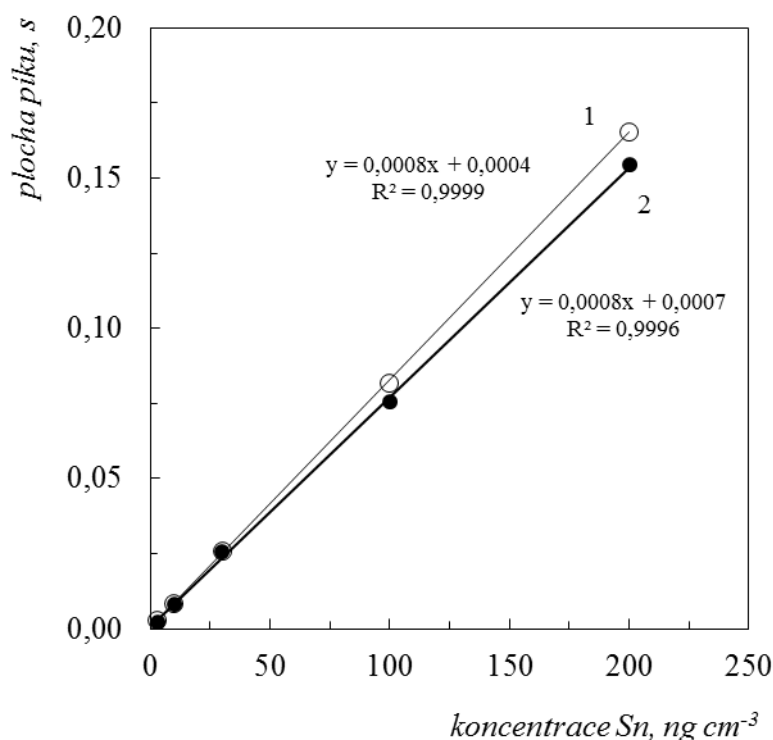
4.4 Mechanistické studie

Na základě měření v DBD atomizátoru bylo zjištěno, že v argonu a do jisté míry i v dusíku dochází vždy po vyčištění DBD atomizátoru během měření několika prvních replikátů k prudkému poklesu signálu. Poté dochází k ustálení signálu a plocha píku se již dále dlouhodobě nemění. V případě argonu byla zjištěna i horší opakovatelnost měření než v dusíku (viz kapitola 4.2.8). Jak již bylo diskutováno v kapitole 4.2.2, toto pozorování by bylo možné vysvětlit interakcí analytu se stěnami vnitřního prostoru DBD atomizátoru, která by se mohla nejvíce projevit právě po vyčištění atomizátoru. Této interakci by teoreticky mohla zabránit modifikace (pasivace) vnitřního povrchu DBD pomocí DMDCS [32]. V případě Sn však modifikace negativně ovlivnila celé měření, jak je uvedeno v kapitole 4.2.3.

Z tohoto důvodu byla provedena studie zaměřená na stanovení množství cínu, které zůstává po atomizaci stannanu zachycené ve vnitřních prostorách DBD atomizátoru a to jak s použitím Ar, tak i N₂ jako plazmových plynů. Pro úplnost byly analogické experimenty provedeny i v MMQTA s použitím Ar jako nosného plynu.

4.4.1 Stanovení cínu technikou ETAAS

Stanovení cínu ve výluzech z MMQTA i DBD bylo prováděno technikou ETAAS. Výluhy z obou atomizátorů byly prováděny směsí koncentrované HNO₃ a HF v poměru 7:3. Atomizátor byl loužen touto směsí po dobu cca 10 min. Následně byl takto vzniklý výluh ředěn cca 10-krát deionizovanou vodou. V předběžných experimentech byl studován vliv matrice na stanovení Sn a stabilita připravených roztoků. Byly připraveny kalibrační standardy o koncentraci 0; 3; 10; 30; 100 a 200 ng cm⁻³ Sn, přičemž jedna sada kalibračních standardů byla připravena v prostředí 0,2% HNO₃, což jsou standardní podmínky doporučované pro stanovení Sn technikou ETAAS. Druhá sada kalibračních standardů byla připravena v modelové matrici simulující 10-krát zředěnou směs používanou k výluhu atomizátoru. Měření byla provedena v obou případech s použitím teplotního programu uvedeného v tabulce 3.1 v kapitole 3.2. Kalibrační křivky jsou znázorněny v grafu na obrázku 4.10. Z tohoto grafu je patrné, že hodnoty směrnic obou kalibračních křivek se od sebe signifikantně neliší. Vliv matrice je tedy zanedbatelný.



Obr. 4.10 : Kalibrační závislosti cínu v 0,2 % HNO₃ (1) a v HF/HNO₃ (2) naměřené pomocí ETAAS

4.4.2 Vyhodnocení koncentrací cínu ve výluzích

Výluh DBD atomizátoru byl pro každý plyn (Ar, N₂) proveden vždy po 30 opakováních měření standardu o koncentraci 100 ng cm⁻³ Sn. V případě MMQTA se jednalo o 60 replikátů s použitím standardu o koncentraci 10 ng cm⁻³ Sn. Doba čerpání standardu činila 30 s a měření byla prováděna za optimálních podmínek atomizace v daném atomizátoru a podle postupu měření uvedeného v kapitole 3.3. Před započítáním série měření a také na závěr, po provedení výluhu daného atomizátoru po sérii měření, byl tento atomizátor loužen stejným postupem ještě jednou a tyto výluhy byly nařaděny a proměřeny metodou ETAAS stejným způsobem, jako výluh těsně po provedené sérii měření. Cílem těchto výluhů bylo ověřit, že (i) před sérií měření není vnitřní povrch atomizátoru kontaminován cínem, resp. (ii) že po sérii měření a provedeném prvním výluhu již nelze druhým loužením z vnitřního povrchu atomizátoru uvolnit signifikantní množství Sn. Tyto výluhy lze tedy považovat za slepá stanovení a skutečně bylo prokázáno, že v porovnání s koncentracemi Sn ve výluzích po provedené sérii měření, byla koncentrace Sn ve výluzích slepých pokusů zanedbatelná.

Se znalostí rychlosti čerpání peristaltické pumpy, doby čerpání standardu a počtu replikátů byla vypočtena teoretická hmotnost analytu, která během experimentální série prošla atomizátorem. Tato hodnota pak byla porovnána s hodnotou experimentální, jež byla vypočtena z koncentrace cínu nalezené ve výluhu z příslušného atomizátoru (viz kapitola 4.4.1) a která byla se znalostí výsledného objemu výluhu po naředění přepočtena také na hmotnost cínu. Výsledky jsou shrnuty tabulce 4.4, která uvádí podíl experimentálně nalezené hmotnosti Sn ve výluhu a hmotnosti Sn teoreticky prošlé atomizátorem, tj. jedná se o frakci Sn zachycenou v příslušném atomizátoru za optimálních podmínek vyjádřenou v %.

Tab. 4.4 : Srovnání depozice Sn v DBD a MMQTA atomizátorech s výsledky publikovanými pro Bi a Se.

atomizátor	frakce prvku zachycená v atomizátoru, %		
	Sn	Bi	Se
MMQTA	103	92	15
DBD	94/71*	94	43

* pro atomizaci v dusíku

Z výsledků je patrné, že v MMQTA se zachytávalo 103 % cínu, což svědčí o kvantitativním zachytu Sn v tomto atomizátoru. Tento výsledek navíc umožňuje i určit účinnost generování stannanu, jež činí v použitém generátoru a za daných podmínek cca 100 %. Účinnost generování stannanu doposud nebyla v tomto systému kvantifikována. Účinnost generování těkavé sloučeniny se určuje různými postupy, často s využitím radioaktivních indikátorů [6]. V této práci byla účinnost generování stannanu ověřena v jednoduchém experimentálním uspořádání a jedná se tak o významný poznatek.

V DBD atomizátoru pak zůstává zachyceno 94 % cínu za použití argonu jako plazmového plynu, zatímco s použitím dusíku se frakce zachyceného Sn snižuje na 71 %, jak uvádí tabulka 4.4. Je třeba konstatovat, že provedené experimenty neumožňují získat informaci o prostorové distribuci zachyceného analytu v atomizátoru, která při tom může výrazně ovlivňovat chování analytu během atomizace. Depozice analytu přímo ve středu optického ramene, tj. v oblasti MMQTA vyhráté na atomizační teplotu či v DBD v oblasti aktivního plazmatu, bude mít výraznější vliv na dobu života volných atomů či účinnost atomizace příslušného hydridu než depozice analytu

v okrajových částech optického ramene atomizátoru (chladnější konce MMQTA, konce DBD za elektrodami, kde se již nevyskytuje plazma).

Tabulka 4.4 navíc ještě uvádí srovnání výsledků dosažených pro cín v této bakalářské práci s analogickými experimenty uváděnými v literatuře pro Bi a Se, u kterých byly provedeny obdobné mechanistické studie.

V případě Bi bylo jeho množství ve výluzích z MMQTA a DBD atomizátorů stanoveno pomocí ICP-MS. Bylo zjištěno, že v DBD atomizátoru se zachytává 94 % a v QTA 92 % celkového množství Bi prošlého atomizátorem [32]. Tyto experimenty potvrdily téměř kvantitativní zachyt bismutu na stěnách obou atomizátorů. Lze konstatovat, že výsledky popsané pro Bi se podobají těm pozorovaným v této práci pro Sn. Stanovení Bi i Sn s použitím DBD atomizátorů vede v obou případech k výrazně nižší citlivosti ve srovnání s MMQTA.

Analogická studie byla provedena i pro selen (Kratzer et al., *nepublikované výsledky*), kde byla depozice analytu výrazně nižší. V DBD atomizátoru dosahovala frakce zachyceného Se 43 %, zatímco v MMQTA činila pouze 15 % Se. V případě Se byla provedena ještě série experimentů s využitím radioaktivního indikátoru ^{75}Se , což umožnilo určit prostorovou distribuci deponovaného analytu v obou atomizátorech. Zatímco v MMQTA se selen ukládá v okrajových částech optického ramene (s teplotou cca 400 °C), v DBD se selen zachytává homogenně podél celé délky optického ramene, tj. i v oblasti, kde hoří plazma (Kratzer et al., *nepublikované výsledky*).

Lze předpokládat, že podobná distribuce analytu bude pravděpodobná i u Bi a Sn. Depozice těchto analytů v MMQTA nebude mít výraznější vliv na měření, protože analyt se bude po atomizaci pravděpodobně ukládat v okrajových chladnějších částech MMQTA, zatímco k atomizaci hydridu dochází v jeho centrální části vyhřáté na atomizační teplotu. Naprosto odlišná situace bude nejspíš nastávat v DBD atomizátoru, kde se analyt pravděpodobně usazuje, díky nízké teplotě vnitřního povrchu DBD, po celé délce optického ramene DBD, tedy i v oblasti, kde hoří plazma. Depozice analytu tedy probíhá ve stejné oblasti, kde atomizace hydridu. Deponovaný analyt proto může ovlivňovat signál a jeho opakovatelnost. Tato hypotéza je podporována pozorováním, kdy v DBD s použitím dusíku jako plazmového plynu byla pozorována vyšší citlivost pro Sn a lepší opakovatelnost, což lze zdůvodnit právě o něco nižší frakcí usazeného Sn za těchto podmínek ve srovnání s DBD s použitím Ar jako plazmového plynu.

5. Závěr

Cílem této práce byla optimalizace podmínek atomizace hydridu cínu pro jeho stanovení metodou atomové absorpční spektrometrie s generováním hydridů (HG-AAS) a s použitím nového plazmového atomizátoru s dielektrickou bariérou (DBD). Následně bylo provedeno porovnání analytických charakteristik DBD atomizátoru s běžně používaným externě vyhřívaným křemenným atomizátorem typu multiatomizátor (MMQTA). Na závěr byla v mechanistické studii kvantifikována frakce cínu, jež zůstává po atomizaci stannanu deponována na vnitřním povrchu použitých atomizátorů a která může ovlivňovat dlouhodobou stabilitu a opakovatelnost signálu.

Atomizaci hydridu cínu lze v DBD atomizátoru provádět s použitím dusíku, argonu a vodíku jako plazmových plynů, zatímco v heliovém plazmatu nebyl signál volných atomů cínu detegován. Modifikace vnitřního povrchu DBD atomizátoru měla negativní vliv na signál cínu, zatímco použití teflonového filtru předřazeného před atomizátor za účelem odstranění generovaného aerosolu nemělo na signál analytu prokazatelný vliv. Nejlepších výsledků bylo dosaženo s použitím dusíku jako plazmového plynu o průtoku $120 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a s výkonem DBD zdroje 13 W.

V MMQTA byla za optimálních podmínek atomizace nalezena citlivost $0,25 \text{ s ng}^{-1}$ Sn a mez detekce činila $0,15 \text{ ng cm}^{-3}$. V DBD s použitím dusíku jako plazmového plynu činila citlivost $0,01 \text{ s ng}^{-1}$ Sn a mez detekce byla $0,9 \text{ ng cm}^{-3}$. MMQTA umožňuje v porovnání s DBD dosažení vyšší citlivosti a nižších detekčních limitů.

V obou atomizátorech byla prokázána významná depozice cínu na vnitřních stěnách atomizátoru. V mechanistické studii byla metodou ETAAS stanovena frakce Sn nalezená ve výluzích z atomizátorů. V případě DBD a s použitím dusíku jako plazmového plynu dosahovala frakce analytu zachycená v atomizátoru hodnoty 71 %, resp. 94 % s použitím argonu jako plazmového plynu. V MMQTA dokonce dosahovala frakce zachyceného analytu hodnoty 100 %. Díky této mechanistické studii byla rovněž kvantifikována účinnost generování stannanu za daných experimentálních podmínek. Bylo zjištěno, že účinnost konverze analytu na hydrid činí 100 %, což je velmi významný a užitečný poznatek, který se běžně zjišťuje náročnějšími postupy, např. s použitím radioaktivních indikátorů. Pro detailnější posouzení mechanismu dějů probíhajících během atomizace v obou atomizátorech by bylo zapotřebí určit ještě

prostorovou distribuci deponovaného cínu v atomizátoru. Tato měření však přesahují rámec této bakalářské práce.

Výsledky dosažené v této práci pro cín byly vždy diskutovány s pozorováními dosaženými se stejnou instrumentací pro další hydridotvorné prvky. Srovnáním těchto výsledků lze konstatovat, že stannan je hydridem prvku, jehož atomizace v DBD je problematická a citlivost stanovení tohoto prvku v DBD je řádově horší než v MMQTA. Lepších výsledků by bylo patrně možné dosáhnout v DBD atomizátoru umožňujícím použití vyšších hodnot výkonu než 30 W. Konstrukce takového atomizátoru je na školícím pracovišti momentálně vyvíjena a optimalizována. Jedná se o atomizátor s naprašovanými elektrodami, jehož konstrukce elektrod efektivně snižuje ztráty výkonu ve formě tepla a eliminuje nežádoucí zahřívání DBD atomizátoru během jeho provozu.

6. Použitá literatura

- [1] F. Jursík, Anorganická chemie kovů, 1. vyd, Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, 2002.
- [2] F.A. Cotton, G. Wilkinson, J. Masek, Anorganická chemie (souborné zpracování pro pokročilé), 1. vyd, Academia, Praha, 1973.
- [3] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, 2. vyd, Elsevier, Boston, 1997.
- [4] A.M. Florea, D. Büsselberg, Occurrence, use and potential toxic effects of metals and metal compounds, *Biometals*. 19 (2006) 419–427.
- [5] Cín, chemický prvek Sn, popis a vlastnosti, <http://www.prvky.com/50.html> (cit. 6. 4. 2017).
- [6] J. Dědina, Generation of Volatile Compounds for Analytical Atomic Spectroscopy, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- [7] B. Welz, M. Sperling, Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley & Sons, 2008.
- [8] Z. Holzbecher, J. Churáček, Analytická chemie, Praha, 1987.
- [9] J. Komárek, Atomová absorpční spektrometrie, 1. vyd. Masarykova univerzita, Brno, 2000.
- [10] Y. Gao, M. Xu, R.E. Sturgeon, Z. Mester, Z. Shi, R. Galea, P. Saull, L. Yang, Metal Ion-Assisted Photochemical Vapor Generation for the Determination of Lead in Environmental Samples by Multicollector-ICPMS, *Analytical Chemistry*. 87 (2015) 4495–4502.

-
- [11] T. Černohorský, V. Červený, B. Dočekal, J. Komárek, J. Kratzer, V. Spěváčková, J. Sysalová, Atomová absorpční spektrometrie I: Základní kurz, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Praha, 2003.
- [12] A. D'Ulivo, M. Onor, R. Spiniello, E. Pitzalis, Mechanisms involved in chemical vapor generation by aqueous tetrahydroborate(III) derivatization: Role of hexacyanoferrate(III) in plumbane generation, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 63 (2008) 835–842.
- [13] T. Černohorský, R. Červenka, J. Dědina, L. Dempírová, B. Dočekal, M. Fara, Z. Fischerová, J. Knotková, D. Koliňová, J. Komárek, V. Kubáň, J. Pavelka, V. Spěváčková, J. Sysalová, J. Száková, Atomová absorpční spektrometrie II: Kurz pro pokročilé, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Praha, 2006.
- [14] C. Zheng, Q. Ma, L. Wu, X. Hou, R.E. Sturgeon, UV photochemical vapor generation–atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements, *Microchemical Journal*. 95 (2010) 32–37.
- [15] V. Červený, P. Rychlovský, J. Hraníček, J. Šíma, Electrochemical generation of volatile compounds for spectral analytical methods, *Chemické Listy*. 103 (2009) 652–660.
- [16] F. Laborda, E. Bolea, J.R. Castillo, Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 388 (2007) 743–751.
- [17] M. Albrecht, Praktické využití plazmového atomizátoru s dielektrickou bariérou v atomové absorpční spektrometrii s generováním hydridů (HG-DBD-AAS), Bakalářská práce, Praha, 2016. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta.
- [18] Y. He, X. Hou, C. Zheng, R.E. Sturgeon, Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 388 (2007) 769–774.

-
- [19] J. Dedina, T. Matousek, Multiple microflame - a new approach to hydride atomization for atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 15 (2000) 301–304.
- [20] O. Duben, J. Boušek, J. Dědina, J. Kratzer, Dielectric barrier discharge plasma atomizer for hydride generation atomic absorption spectrometry—Performance evaluation for selenium, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 111 (2015) 57–63.
- [21] S. Brandt, A. Schütz, F.D. Klute, J. Kratzer, J. Franzke, Dielectric barrier discharges applied for optical spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 123 (2016) 6–32.
- [22] J. Kratzer, J. Boušek, J. Dřímál, J. Dědina, Atomizátor těkavých specií na bázi dielektrického bariérového výboje, Úřad průmyslového vlastnictví, přihláška užitého vzoru PUV 2015-30618, podáno 22. 1. 2015. Číslo zápisu 28416, zapsáno 7. 7. 2015.
- [23] T. Matoušek, J. Dědina, A. Selecká, Multiple microflame quartz tube atomizer — further development towards the ideal hydride atomizer for atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 57 (2002) 451–462.
- [24] L. Průša, J. Dědina, J. Kratzer, Ultratrace determination of tin by hydride generation in-atomizer trapping atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*. 804 (2013) 50–58.
- [25] L. Průša, Stopové stanovení cínu metodou HG-AAS s prekoncentrací v křemenném atomizátoru: optimalizace metody a analytické aplikace, Diplomová práce, Praha, 2013. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta.
- [26] O. Řezáčová, J. Dědina, Modular L-design of hydride atomizers for atomic absorption spectrometry *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 64 (2009) 717–720.

-
- [27] P. Novák, J. Dědina, J. Kratzer, Preconcentration and Atomization of Arsane in a Dielectric Barrier Discharge with Detection by Atomic Absorption Spectrometry, *Analytical Chemistry*. 88 (2016) 6064–6070.
- [28] P. Zurynková, HG-AAS s atomizací v plazmovém výboji typu dielectric barrier discharge: optimalizace metody a analytické aplikace, Diplomová práce, Praha, 2016. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta.
- [29] J. Kratzer, J. Boušek, R.E. Sturgeon, Z. Mester, J. Dědina, Determination of Bismuth by Dielectric Barrier Discharge Atomic Absorption Spectrometry Coupled with Hydride Generation: Method Optimization and Evaluation of Analytical Performance, *Analytical Chemistry*. 86 (2014) 9620–9625.
- [30] Z. Zhu, S. Zhang, J. Xue, X. Zhang, Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma for the determination of Se, Sb and Sn with atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 61 (2006) 916–921.
- [31] P. Novák, Nový atomizátor pro AAS na principu plazmového výboje typu dielectric barrier discharge, Praha, 2015. Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta.
- [32] J. Kratzer, O. Zelina, M. Svoboda, R.E. Sturgeon, Z. Mester, J. Dědina, Atomization of Bismuthane in a Dielectric Barrier Discharge: A Mechanistic Study, *Analytical Chemistry*. 88 (2016) 1804–1811.